

PRODUCTION OF STAR-SHAPED COMPOUND

Publication number: JP4363306 (A)

Publication date: 1992-12-16

Inventor(s): HIGASHIMURA TOSHINOBU; SAWAMOTO MITSUO; SHOBI HAJIME

Applicant(s): SEKISUI CHEMICAL CO LTD; HIGASHIMURA TOSHINOBU

Classification:

- international: C08F4/06; C08F16/12; C08F16/14; C08F212/00; C08F212/06; C08F4/00; C08F16/00; C08F212/00; (IPC1-7): C08F4/06; C08F16/14

- European:

Application number: JP19910123507 19910528

Priority number(s): JP19910123507 19910528; JP19910066509 19910329; JP19900156160 19900614

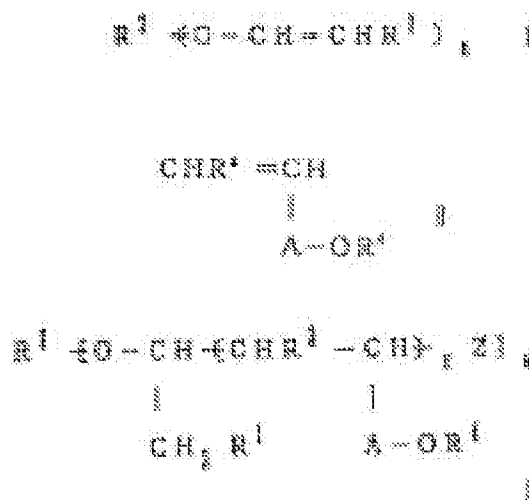
Also published as:

JP8002923 (B)

JP2113458 (C)

Abstract of JP 4363306 (A)

PURPOSE: To obtain three-branched or four-branched star-shaped compounds having a narrow molecular weight distribution and useful, e.g. as a prepolymer for an elastomer and a crosslinking agent by polymerizing a specified olefin compound in the presence of a special initiator and subsequently terminating the reaction using a terminator. **CONSTITUTION:** An olefin compound (e.g. o-methoxystyrene) of formula II (A is single bond, R¹ is H or methyl, R² is univalent organic group; Or, A is phenylene, R² is H, R³ is alkyl) is initially polymerized in the presence of, as an initiator, an adduct between a polyfunctional alkenyl ether (e.g. 1,2,3-trivinylxyethoxybenzene) of formula I (R¹ is H or methyl (n) is 3 or 4; R² is trivalent organic group in case of n=3 or tetravalent organic group in case of n=4) and a cation-supplying compound (e.g. CH₃COOH). This reaction is then terminated by using a terminator (preferably ethanol, dimethylamine, etc.), thus obtaining the objective compound of formula III ((x) is 1-10000; Z is terminator residue).



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-363306

(43) 公開日 平成4年(1992)12月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/06	M E J	8016-4 J		
16/14	M K X	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平3-123507	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月28日	(71) 出願人	591063235 東村 敏延 京都府京都市左京区北白河伊織町35番地 ◇◇
(31) 優先権主張番号	特願平2-156160	(72) 発明者	東村 敏延 京都府京都市左京区北白河伊織町35番地
(32) 優先日	平2(1990)6月14日	(72) 発明者	澤本 光男 京都府京都市左京区静海市原町920番地の 23
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 大西 浩
(31) 優先権主張番号	特願平3-66509		
(32) 優先日	平3(1991)3月29日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 星型化合物の製造方法

(57) 【要約】 *法を提供する。

【目的】 三本枝又は四本枝の星型化合物を製造する方法*

【構成】 一般式 $R^2 (O-CH=CHR^1)_n$ [I]

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 n は整数3又は4、 R^2 は n が3のとき三価の有機基、 n が4のとき四価の有機基をそれぞれ意味する) で表わされる多官能ア※

剤として、これに、一般式 $CHR^3=CH$
|
 $A-OR^4$ [II]

(式中、 A は単結合又はフェニレン基、 A が単結合のとき R^3 は水素原子又はメチル基で R^4 は一価の有機基、 A がフェニレン基のとき R^3 は水素原子で R^4 はアルキル基をそれぞれ意味する) で表わされるオレフィン化合物を反応させ、対応する三本枝又は四本枝星型化合物を製造する。

1

2

【特許請求の範囲】

* 【化1】

【請求項1】

*

一般式



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 n は整数3又は4、 R^2 は n が3のとき三価の有機基、 n が4のとき四価の有機基をそれぞれ意味する)で表わされる多官能ア※

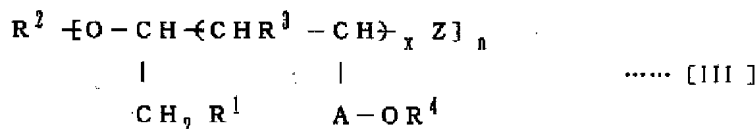
※ルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として、一般式



(式中、 A は単結合又はフェニレン基、 A が単結合のとき R^3 は水素原子又はメチル基で R^4 は一価の有機基、 A がフェニレン基のとき R^3 は水素原子で R^4 はア★

★ルキル基をそれぞれ意味する)で表わされるオレフィン化合物を重合させ、停止剤で反応を停止させて【化2】

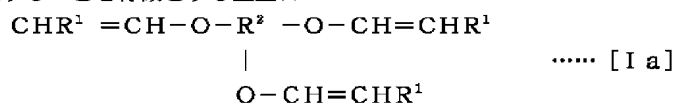
一般式



(式中、 x は1~10000、 Z は停止剤残基、 R^4 、 A 及び n は上記と同じ意味を有する)で表される三本枝又は四本枝星型化合物を製造することを特徴とする星型☆

☆化合物の製造方法。

【請求項2】 一般式



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は三価の有機基をそれぞれ意味する)で表わされる三官能アルケ◆

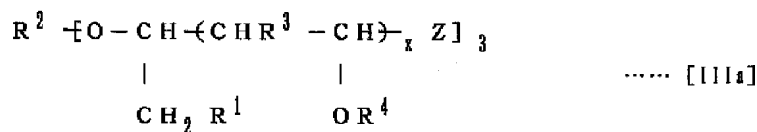
◆ニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として、一般式



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 は一価の有機基をそれぞれ意味する)で表わされるアルケニルエ*

*ーテルを重合させ、【化3】

一般式

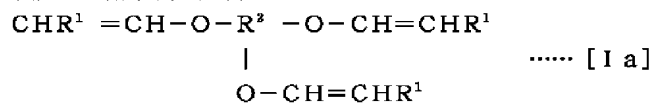


(式中、 x は1~10000、 Z は停止剤残基、 R^1 、

40※方法。

R^3 及び R^4 は上記と同じ意味を有する)で表される三本枝星型アルケニルエーテルを製造する請求項1記載の※

【請求項3】 一般式



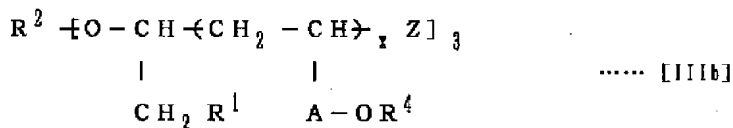
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は三価の有機基をそれぞれ意味する)で表わされる三官能アルケニ

ルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤とし、2価金属のハロゲン化合物を活性化剤とし、一般式



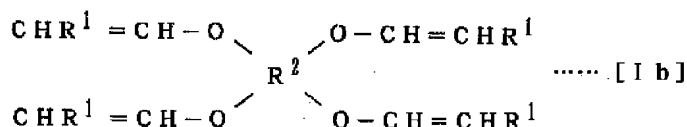
(式中、Aはフェニレン基、R⁴ はアルキル基をそれぞれ意味する) で表わされるアルキルオキシシチレンを* 重合させ、一般式【化4】

一般式



(式中、xは1~10000、Zは停止剤残基、R¹、R²、R⁴ 及びAは上記と同じ意味を有する) で表される三本枝星型アルキルオキシシチレンを製造する請求項※ 1記載の方法。【請求項4】 【化5】

一般式

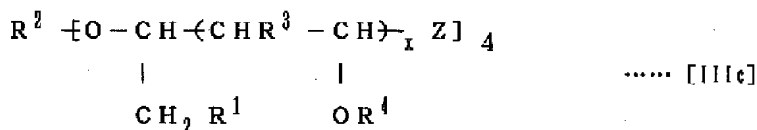


(式中、R¹ は水素原子又はメチル基、R² は四価の有機基をそれぞれ意味する) で表わされる四官能アルケニ★ ルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として、一般式



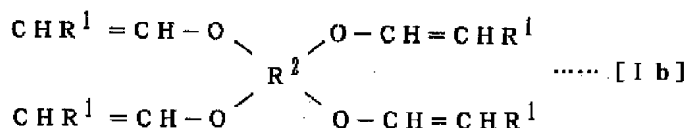
(式中、R³ は水素原子又はメチル基、R⁴ は一価の有機基をそれぞれ意味する) で表わされるアルケニルエ★ ☆ーテルを重合させ、【化6】

一般式



(式中、xは1~10000、Zは停止剤残基、R¹、R³及びR⁴ は上記と同じ意味を有する) で表される四本枝星型アルケニルエーテルを製造する請求項1記載の◆ 方法。【請求項5】 一般式 【化7】

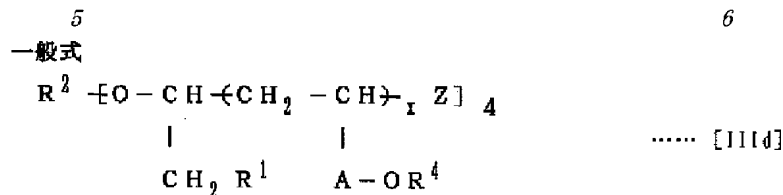
一般式



(式中、R¹ は水素原子又はメチル基、R² は四価の有機基をそれぞれ意味する) で表わされる四官能アルケニ★ *ルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤とし、2価金属のハロゲン化物を活性化剤とし、一般式



(式中、Aはフェニレン基、R⁴ はアルキル基をそれぞれ意味する) で表わされるアルキルオキシシチレンを 重合させ、【化8】



(式中、xは1～10000、Zは停止剤残基、R¹、R²、R⁴及びAは上記と同じ意味を有する)で表される四本枝星型アルキルオキシスチレンを製造する請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、三本枝ポリアルケニルエーテル、四本枝星型ポリアルケニルエーテル、三本枝星型ポリアルキルオキシスチレン、四本枝星型ポリアルキルオキシスチレン等の三本枝又は四本枝星型化合物の製造方法に関する。

【0002】こうした多官能ポリオレフィン、エラストマー用プレポリマー、架橋剤、アイオノマー、界面活性剤、相溶化剤等の有用な高分子材料として期待される。

【0003】

【従来の技術】アルケニルエーテル及びアルキルオキシスチレンは、カチオン重合でのみ重合するが、通常のカチオン重合では生長する生長炭素カチオンが不安定で、移動や停止反応を抑制することが困難となり、分子量分布の狭いすなわちモノディスペースのポリマーやブロックポリマーを生成し難いものであった。

【0004】ところが、本発明者らは、カチオン供給化合物であるHIとI₂、ZnI₂又は金属ハライド(ZnI₂、ZnBr₂、ZnCl₂、SnI₂、SnCl₂、MgCl₂、BF₃・OEt₂、SnCl₄)とからなるバイナリー開始剤を用いると、イソブチルビニルエーテルがリビング重合し、分子量分布の狭いポリマーやブロックポリマーを生成しうることを見出した(HI/I₂系開始剤についてはMacromolecules, 1984, 17, 3, 265-272、HI/ZnI₂についてはMacromolecules, 1987, 20, 11, 2693-2* 30

一般式



【0011】(式中、R¹は水素原子又はメチル基、nは整数3又は4、R²はnが3のとき三価の有機基、nが4のとき四価の有機基をそれぞれ意味する)で表わさ※



(式中、Aは単結合又はフェニレン基、Aが単結合のときR³は水素原子又はメチル基でR⁴は一価の有機基、Aがフェニレン基のときR³は水素原子でR⁴はア 50

*696、金属ハライドについてはMacromolecules, 1989, 22, 4, 1552-1557)。

【0005】また、アルキルオキシスチレンについても、本発明者らは、カチオン供給化合物であるHIとZnI₂とからなるバイナリー開始剤を用いると、p-メトキシスチレン及びp-tert-ブトキシスチレンがそれぞれリビング重合し、分子量分布の狭いポリマーを生成しうることを見出した(Polymer Bulletin, 1988, 19, 7-11及びMakromol.Chem., Suppl. 1989, 15, 127136)。

【0006】三本枝又は四本枝スターポリマーは、1つの共通中心から放射状に伸びた枝分かれ鎖を三本又は四本持つ高分子であり、3つ又は4つの活性末端を持つため、従来の線状高分子にない物理特性を有し、例えば、エラストマー用プレポリマー、架橋剤、アイオノマー、界面活性剤、相溶化剤等としての応用展開が可能となり、有用な高分子材料と期待される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記アルケニルエーテルのリビングカチオン重合では、開始剤となるのは1官能のアルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体であって、これは1分子あたり1個の活性点しか生成しないので、上記スターポリマーの合成は不可能であった。

【0008】本発明の目的は、上記の点に鑑み、三本枝又は四本枝の星型化合物を製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成すべく、

【0010】

【化9】

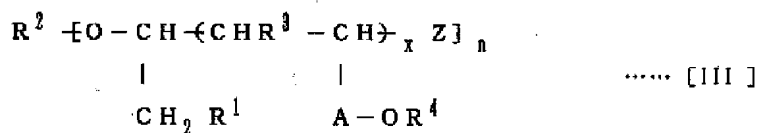
※れる多官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として、一般式

ルキル基をそれぞれ意味する)で表わされるオレフィン化合物を重合させ、

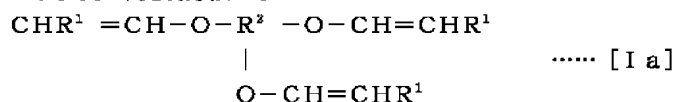
【0012】

【化10】

一般式



【0013】（式中、xは1～10000、Zは停止剤残基、R¹、R²、R³、R⁴、A及びnは上記と同じ意味を有する）で表される三本枝又は四本枝星型化合物を製造する方法を提供するものである。本発明方法のうち、

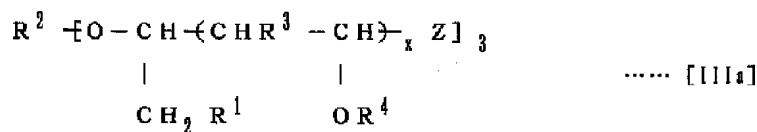


（式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は三価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされる三官能アルケニルエーテルを重合させ、



（式中、R³は水素原子又はメチル基、R⁴は一価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされるアルケニルエーテルを重合させ、

一般式



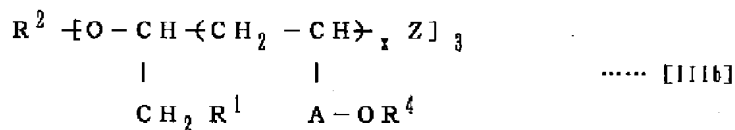
【0016】（式中、xは1～10000、Zは停止剤残基、R¹、R³及びR⁴は上記と同じ意味を有する）で表される三本枝星型アルケニルエーテルを製造する。

【0017】また上記の一般式【1a】で表わされる三



（式中、Aはフェニレン基、R⁴はアルキル基をそれぞれ意味する）で表わされるアルキルオキシシチレンを重合させ、

一般式



【0019】（式中、xは1～10000、Zは停止剤残基、R¹、R²、R⁴及びAは上記と同じ意味を有する）で表される対応する三本星型アルキルオキシシチレンを製造する。

【0020】つぎに、四本枝の星型化合物の製造方法に

ついて説明する。

【0021】本発明の方法によれば、

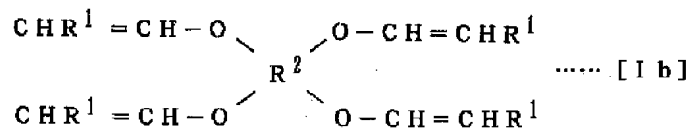
【0022】

【化13】

9

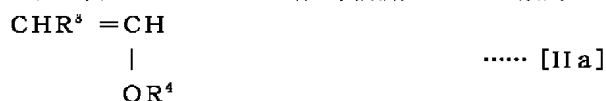
10

一般式



【0023】（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は四価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされる四*

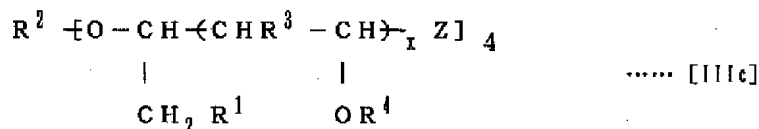
*官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として、一般式



（式中、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 は一価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされるアルケニルエーテルを重合させ、

※【0024】
【化14】

一般式



【0025】（式中、 x は1～10000、 Z は停止剤残基、 R^1 、 R^3 及び R^4 は上記と同じ意味を有する）で表される四本枝星型アルケニルエーテルを製造する。

★官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤とし、2価金属のハロゲン化合物を活性化剤とし、一般式

【0026】また上記の一般式【I b】で表わされる四★

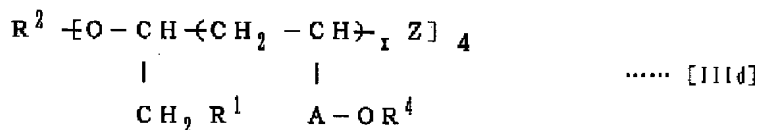


（式中、 A はフェニレン基、 R^4 はアルキル基をそれぞれ意味する）で表わされるアルキルオキシステレンを重合させ、

☆【0027】
【化15】

☆30

一般式



【0028】（式中、 x は1～10000、 Z は停止剤残基、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び A は上記と同じ意味を有する）で表される対応する四本星型アルキルオキシステレンを製造する。

アルケニルエーテル【I a】の具体例は、次の表1～6に記載したものである。

【0030】

【表1】

【0029】三本枝星型化合物の製造において、三官能

40

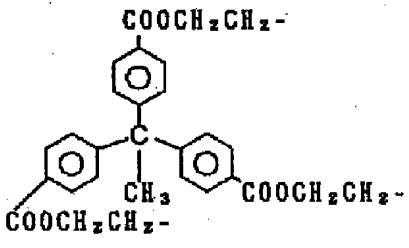
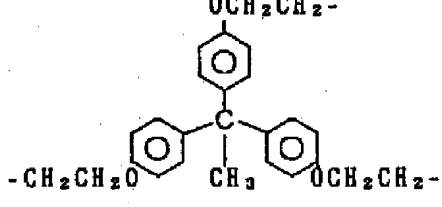
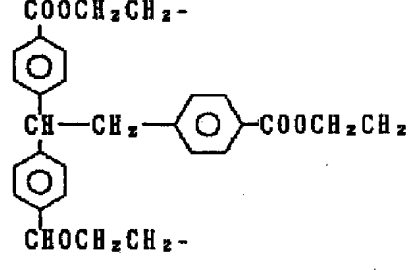
R¹: 水素原子(-H)

三官能アルケ ニルエーテル	R ²
1,3,5-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}- \end{array}$
1,2,3-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,4-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}- \end{array}$
1,3,5-トリビニロキ シエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{array}$
1,2,3-トリビニロキ シエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,4-トリビニロキ シエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{array}$

【0031】

【表2】

R^1 ; 水素原子(-H)

三官能アルケ ニルエーテル	R^2
1,1,1-トリス(4- ビニロキシエトキシカルボ ニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4- ビニロキシエトキシフェニ ル)エタン	
1,1,2-トリス(4- ビニロキシエトキシカルボ ニルフェニル)エタン	

【0032】

【表3】

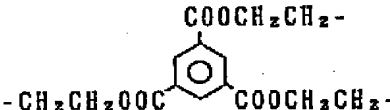
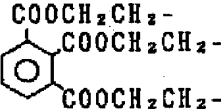
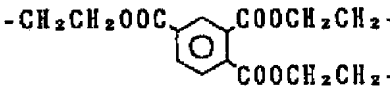
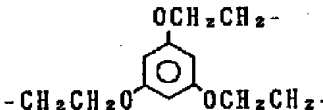
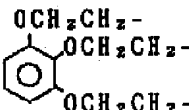
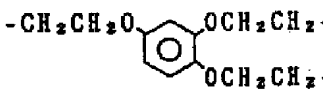
R¹; 水素原子(-H)

三官能アルケ ニルエーテル	R ²
1,1,2-トリス(4- ビロキシエトキシフェニ ル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,1-トリス(4- ビロキシエトキシメチル フェニルメチル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,1-トリス(4- ビロキシエトキシメチル) エタン	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,2-トリス(4- ビロキシエトキシカルボ ニルメチル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,2-トリス(4- ビロキシエトキシメチル) エタン	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $

【0033】

【表4】

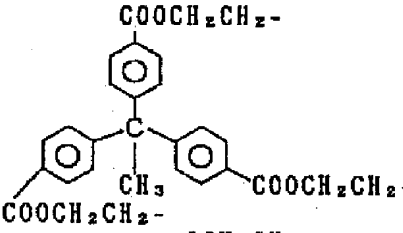
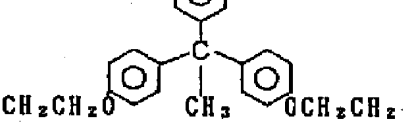
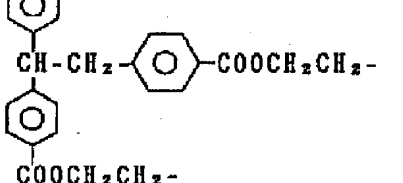
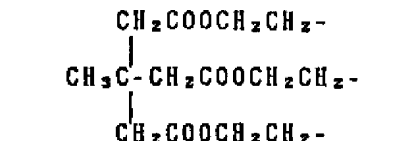
R¹; メチル基(-CH₃)

三官能アルケニルエーテル	R ²
1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリプロベニロキシエチル	
1,2,3-ベンゼントリカルボン酸トリプロベニロキシエチル	
1,3,4-ベンゼントリカルボン酸トリプロベニロキシエチル	
1,3,5-トリプロベニロキシエトキシベンゼン	
1,2,3-トリプロベニロキシエトキシベンゼン	
1,3,4-トリプロベニロキシエトキシベンゼン	

【0034】

【表5】

R¹; メチル基(-CH₃)

三官能アルケニルエーテル	R ²
1,1,1-トリス(4-プロペニロキシエトキシカルボニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4-プロペニロキシエトキシフェニル)エタン	
1,1,2-トリス(4-プロペニロキシエトキシカルボニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4-プロペニロキシエトキシカルボニルフェニル)エタン	

【0035】

【表6】

R¹; メチル基(-CH₃)

三官能アルケニルエーテル	R ²
1,1,2-トリス(4-プロペニロキシエトキシフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4-プロペニロキシエトキシメチル)エタン	
1,1,2-トリス(4-プロペニロキシエトキシカルボニルメチル)エタン	
1,1,2-トリス(4-プロペニロキシエトキシメチル)エタン	

【0036】三官能アルケニルエーテル [I a] のうち、基 R² がエーテル結合を有する化合物は、例えば、対応する三官能アルコールをジメチルスルフォキシド中、水酸化ナトリウムの存在下で2-クロロエチルビニルエーテル又は2-クロロエチルプロベニルエーテルと反応させることにより得られる。

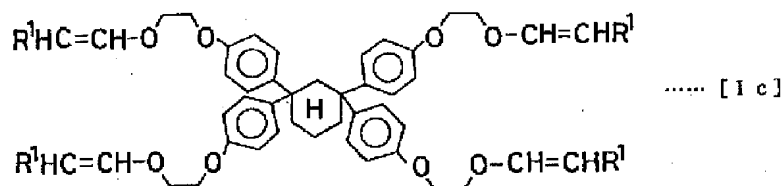
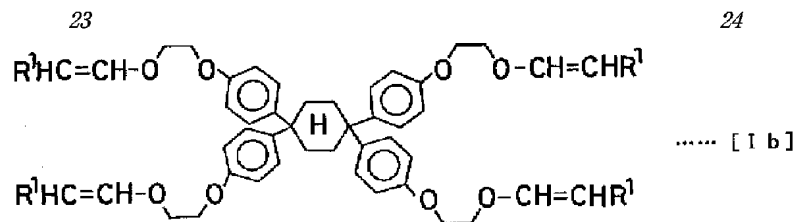
【0037】また、三官能アルケニルエーテル [I a] のうち、基 R² がエステル結合を有する化合物は、例え 40
ば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル又は2-ヒド

ロキシエチルプロベニルエーテルをトルエン中で水酸化ナトリウムによりナトリウム塩とし、これを対応する三官能カルボン酸クロライドと反応させることにより得られる。

【0038】四本枝ポリマーの製造において、四官能アルケニルエーテル [I b] [I c] はそれぞれつぎの構造を有するものである：

【0039】

【化16】



【0040】（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を意味する）

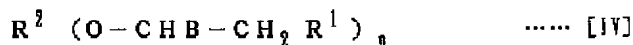
四官能アルケニルエーテル [I b] の具体例は、以下に示すものである：1, 1, 4, 4-テトラキス [4-（2-ビニロキシ）エトキシフェニル] シクロヘキサン

1, 1, 3, 3-テトラキス [4-（2-プロペニロキシ）エトキシフェニル] シクロヘキサン

1, 1, 3, 3-テトラキス [4-（2-プロペニロキシ）エトキシフェニル] シクロヘキサン。

【0042】四官能アルケニルエーテル [I b] [I c] は、例えば、テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンを、ジメチルスルフォキシド中、水酸化ナトリウムの存在下でクロロエチルビニルエーテル*

一般式



【0046】（式中、 R^1 、 R^2 及び n は前記と同意味を有し、 B はカチオン供給化合物のカチオン供給残部を意味する）で表わされる。

【0047】この付加体 [IV] の一般的合成法としては、窒素気流下において、室温で、四塩化炭素、 n -ヘキサン、トルエン等の不活性溶媒（好ましくは重合反応溶媒と同種のもの）中に多官能アルケニルエーテル [I] を溶解させ、ここにカチオン供給化合物 HB を当量加えて反応させる方法が例示される。使用される三官能アルケニルエーテル [I a] とカチオン供給化合物 HB とのモル比は実質的に 1 : 3 であり、四官能アルケニルエーテル [I b] [I c] とカチオン供給化合物とのモル比は実質的に 1 : 4 である。反応温度は通常 -90

*又はクロロエチルプロペニルエーテルと反応させることにより得られる。

【0043】本発明方法において、カチオン供給化合物の例としては、 CF_3COOH 、 CCl_3COOH 、 CH_3COOH 、 $HCOOH$ 、 H_3PO_4 、 $HOPO(OCH_2H_7)_2$ 、 $HOPO(OC_6H_5)_2$ 、 $HOPO(C_6H_5)_2$ 、 HI 、 HCl 、 HBr 等が挙げられる。

【0044】本発明では、多官能アルケニルエーテル [I] とカチオン供給化合物との付加体、すなわち三官能アルケニルエーテル [I a] とカチオン供給化合物との付加体、又は四官能アルケニルエーテル [I b] [I c] とカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用いる。カチオン供給化合物を HB として表すと、この付加体は、

【0045】

【化17】

℃～100℃の範囲で適宜設定される。反応圧力は通常は常圧であるが、加圧にすることも可能である。反応時間は10秒～24時間、好ましくは5分～1時間である。この合成法によると、反応は速やかに進行して定量的に上記付加体 [IV] の溶液が得られる。更に、この溶液から付加体 [IV] を単離してもよいが、これを単離せず上記溶液の状態で重合に供することもできる。

【0048】ポリマーの重合度は、オレフィン化合物 [II] と付加体 [IV] とのモル比（100%重合率）で決まるので、付加体 [IV] の使用量は重要である。所望する重合度に応じてオレフィン化合物 [II] と付加体 [IV] とのモル比を決めることにより、分子量の設定がなし得る。このモル比は三本枝星型化合物を得る場合に

は3以上、四本枝星型化合物を得る場合には4以上で、
 所望重合度に応じて適宜決められる。

【0049】本発明方法の重合用モノマーであるオレフィン化合物 [II] のうち、一般式 [IIa] で表されるアルケニルエーテルにおいて、一価の有機基を示す R^4 としては、下記のもの为例示される。

【0050】すなわち、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、イソヘキシル、2-エチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、*n*-オクチル、1-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、2-メチルオクチル、*n*-デシル、1-ペンチルヘキシル、4-エチル-1-メチルオクチル、*n*-ドデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-オクタデシル、*n*-エイコシル、*n*-ドコシル等のアルキル基：シクロヘキシル等のシクロアルキル基：シクロヘキシルメチル、テルペネイル、メンチル、ボルニル、イソボルニル等のシクロアルキルアルキル基：ベンジル、*p*-メチルベンジル、*p*-クロロベンジル、*p*-フェニルベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1, 1-ジメチルベンジル、ベンツヒドリル、3-フェニルプロパン-2-イル等のアリールアルキル基：シンナミル、1-メチルシンナミル、3-メチルシンナミル、3-フェニルシンナミル、2-フェニルアリル、1-メチル-2-フェニルアリル等のアリールアルケニル基：フェニル、*o*-トリル、*m*-トリル、*p*-トリル、*p*-*tert*-ブチルフェニル、メシチル、*p*-イソヘキシルフェニル、*p*-イソオクチルフェニル、*o*-クロロフェニル、*m*-クロロフェニル、*p*-クロロフェニル、*o*-プロモフェニル、*m*-プロモフェニル、*p*-プロモフェニル、*o*-メトキシフェニル、*m*-メトキシフェニル、*p*-メトキシフェニル、*o*-ニトロフェニル、*m*-ニトロフェニル、*p*-ニトロフェニル、2, 4-ジニトロフェニル等のアリール基：1-クロロエチル、2-クロロエチル、2-プロモエチル、2-ヨードエチル、2-フルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、3-クロロプロピル等のハロアルキル基：メトキシエチル、エトキシエチル、2-エトキシエトキシエチル等のアルコキシルアルキル基、フェノキシエチル、*p*-クロロフェノキシエチル、*p*-プロモフェノキシエチル、*p*-フルオロフェノキシエチル、*p*-メトキシフェノキシエチル等のアリールオキシアルキル基：2-アセトキシエチル、2-ベンゾキシエチル、2-(*p*-メトキシベンゾキシ)エチル、2-(*p*-クロロベンゾキシ)エチル等のアシルオキシアルキル基：2-フタルイミノエチル、2-(*tert*-ブチルカルボキシルイミノ)エチル等のイミノアルキル基：2-ジエチルマロニルエチル、2-ジフ

エニルマロニルエチル等のマロニルアルキル基：2-アクリロキシエチル、2-メタクリロキシエチル、2-シンナミロキシエチル、2-ソルベイロキシエチル等のアリールオキシアルキル基等である。

【0051】オレフィン [IIa] は単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0052】オレフィン [IIa] を用いる方法においては、重合（リビング重合）を促進させるための方法をとることが好ましく、その方法として、次の二方法がある。

【0053】第一の方法は、生長炭素カチオンをルイス塩基で保護することにより副反応を防ぎ、有機アルミニウムを触媒としてリビング重合を行なう方法であり、第二の方法は、生長炭素カチオンに対する対アニオンの求核性をルイス酸によって調整し、副反応を防ぎ、リビング重合を行なう方法である。

【0054】これらの方法を更に詳細に説明する。

【0055】第一の方法では、ルイス塩基の存在下、触媒として下記一般式 [V] で表わされる有機アルミニウムを用いる。

【0056】

R^5 , AlX , [V]

（式中 R^5 は一価の有機基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 r 及び s は整数で、 $r+s=3$ 、かつ、 $0 \leq r < 3$ 、 $0 \leq s < 3$ の関数にある。）有機アルミニウム化合物 [V] の例としては、例えば、トリクロロアルミニウム、トリプロモアルミニウム、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、エチルアルミニウムジヨード、エチルアルミニウムジフルオリド、メチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジプロミド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は単独で用いても二種以上の組合せで使用してもよく、その使用量は、一般にモル比でオレフィン [II] / 有機アルミニウム化合物 [V] = 2~10000 の範囲、好ましくは10~5000 の範囲である。

【0057】また、共存するルイス塩基の具体例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸フェニル、安息香酸エチル、*p*-クロロ安息香酸エチル、*p*-メチル安息香酸エチル、*p*-メトキシ安息香酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸*t*-ブチル等のエステル化合物：1, 4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジ*n*-ヘキシルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ*n*-ブチルエーテル、メトキシトルエン、プロピレンオキシド、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテ

ル、アセタール等のエーテル化合物：ピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、2-メチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 6-ジ-*t*-ブチルピリジン等のピリジン誘導体が挙げられる。

【0058】これらのルイス塩基は、単独で又は二種以上の組合わせで使用する事ができる。また、これらはバルク状態で或いは不活性溶媒中の溶液状態で使用する。またこれらのルイス塩基はルイス塩基の使用量とアルケニルエーテル [I] の使用量との次の関係の範囲で

ルイス塩基の塩基性に応じた量で反応系に添加される。

【0059】 $0.001 \leq \text{ルイス塩基の使用量} / \text{アルケニルエーテル [I] の使用量} \leq 100$
上記の関係において、ルイス塩基の使用量とアルケニルエーテル [I] の使用量の比が、0.001未満の場合、及び100を超える場合には完全なりビング系になり難く好ましくない。

【0060】第二の方法では、生長炭素カチオンに対する対アニオンを適度に活性化するのにルイス酸を用いるものであるが、そのルイス酸の例としては、ヨウ素、ハロゲン化亜鉛 (II)、ハロゲン化スズ (II) 等が挙げられ、特に、 I_2 、 ZnI_2 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 SnI_2 、 $SnCl_2$ が好適に用いられる。このルイス酸は単独で又は二種以上の組合せで用いられる。その使用量は、一般にモル比でアルケニルエーテル [I] / ルイス酸が2~100000の範囲、好ましくは10~10000の範囲となる量である。

【0061】本発明方法のオレフィン化合物 [II] のうち、一般式 [IIb] で表されるアルキルオキシスチレンとしては、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-エトキシスチレン、*m*-エトキシスチレン、*p*-エトキシスチレン、*o*-ノルマルプロピルオキシスチレン、*m*-ノルマルプロピルオキシスチレン、*p*-ノルマルプロピルオキシスチレン、*o*-イソプロピルオキシスチレン、*m*-イソプロピルオキシスチレン、*p*-イソプロピルオキシスチレン、*o*-ノルマルブトキシスチレン、*m*-ノルマルブトキシスチレン、*p*-ノルマルブトキシスチレン、*o*-*t*-ブトキシスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン等が例示される。これらは単独で用いられ

てもよいし、併用されてもよい。

【0062】アルキルオキシスチレン [IIb] を用いる方法においては、2価金属のハロゲン化物を活性化剤として用いて、重合 (リビング重合) を進行させる。

【0063】この金属ハロゲン化物は、重合時の生長炭素カチオンに対する対アニオンを活性化するためのものであり、例えば、 ZnI_2 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 SnI_2 、 $SnCl_2$ 等が例示される。

【0064】これらの金属ハロゲン化物は単独で又は2種以上の組み合わせで用いられ、その使用量は、多官能

アルケニルエーテル [I] / 金属ハロゲン化物のモル比が0.01~1000、好ましくは0.1~100の範囲となる量である。

【0065】本発明において、重合反応形態としては、通常、溶液重合法が採用されるが、バルク重合法その他も採用可能である。溶液重合においては、溶媒として、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素、塩化エチレン等の不活性溶媒が用いられる。その反応温度は通常-40℃~100℃の範囲で適宜設定される。反応圧力は通常は常圧であるが、加圧にすることも可能である。反応時間は3秒~7日、好ましくは1分~24時間である。

【0066】本発明における重合反応はリビング重合であるので、重合反応を終結させるには反応液に重合停止剤が添加される。重合停止剤としては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類：ジメチルアミン、ジエチルアミン等のアミン類のように、HZ (Zは停止剤残基) で表される化合物が好ましく使用される。メタノールを用いる場合、これにアンモニア水を併用するのが好ましい。アンモニアは有機アルミニウム [V] ルイス酸および金属ハロゲン化物の活性を失活させる働きを有する。カチオン供給化合物HBに対する重合停止剤のモル比は1~10000、好ましくは1~1000である。

【0067】生成したポリマーは、反応混合物を塩酸のような酸の水溶液ついで水で洗浄し、溶媒を除去することによって回収される。

【0068】本発明の反応生成物である星型化合物における重合度xは1~10000、好ましくは4~5000、更に好ましくは10~1000、最も好ましくは10~600の範囲である。

【0069】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、三本又は四本の均一長さの枝を有し、かつ、分子量分布の狭い星型化合物を得ることができる。しかも、本発明の方法により得られた星型化合物のポリマー末端はリビングであるため、他のポリマーとのブロックコポリマーを得ること、末端に官能基を導入すること等が可能である。また、モノマーの種類によってはポリマーの反応によりポリマーを親水化することができ、更にブロックコポリマーを親水ブロックと疎水ブロックのコポリマーにすることもできる。かくしてこのスターポリマーは機能性ポリマーとしての展開が可能となり、新規なエラストマーにおけるブレポリマー、架橋剤、アイオノマー、界面活性剤、相溶化剤等への利用が期待される。

【0070】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。以下の実施例において、モル濃度 (モル/l) は重合反応系の全容量に対する使用化合物のモルを示し、重量平均分子量

Mw、数平均分子量Mn、及び比Mw/Mnは、光散乱ゲルパーミエーション・クロマトグラフィGPC（東ソー製、“LS8000システム”、カラム；昭和電工製“ポリスチレンゲルKF-802、KF-803、KF-804；内径8mm、長さ300mm）により求めた。ポリマーの化学構造は¹H-NMR（日本電子製GSX-270、270MHz）により決定した。赤外吸収は赤外分光光度計（日立製作所製、「270-30」）で、融点は微量融点測定機（柳本製作所製、「MP-S₃」）でそれぞれ測定した。

【0071】各実施例で用いた多官能アルケニルエーテル〔I〕とカチオン供給化合物との付加体は、室温で、窒素気流下で、十分に精製乾燥した不活性溶媒（重合反応溶媒と同種のもの）中に多官能アルケニルエーテル〔I〕を溶解し、ここにカチオン供給化合物HBを当量加え、15分間攪拌することにより調製したものである。得られた付加体は、単離せずに、溶液状態で重合反応に供した。

【0072】参考例1（三官能アルケニルエーテルの調製）

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つ口フラスコ中で、窒素雰囲気下にトルエン50mlに2-ヒドロキシエチルビニルエーテル9.96g（113ミリモル）を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末2.71g（113ミリモル）を添加し、液を室温で1時間攪拌した。ついで、この液にトリメチン酸クロリド10.0g（33.7ミリモル）とテトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロリド0.5gを加え、80℃で4時間反応を行なった。反応混合物をジエチルエーテルで抽出処理した後、抽出液を乾燥し、粗結晶を得た。これをトルエン/ヘキサ

ン（1：1）で再結晶し、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸トリ（2-ビニロキシ）エチル（表1の1番目の化合物）を得た。収率：62%、融点：92～93℃（淡黄色結晶）、赤外吸収スペクトル（Nujol）： $\nu_{C=O} = 1620\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C-H} = 830\text{ cm}^{-1}$ 。

【0073】参考例2（三官能アルケニルエーテルの調製）

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つ口フラスコ中で、窒素雰囲気下にジメチルスルフォキシド75mlに1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン10.0g（32.6ミリモル）を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末23.5g（587ミリモル）を添加し、液を75℃で3時間攪拌した。ついで、この液に2-クロロエチルビニルエーテル59.7ml（587ミリモル）を加え、80℃で5時間反応を行なった。反応混合物を参考例1と同様に精製処理し、1, 1, 1-トリス〔4-（2-ビニロキシ）エトキシフェニル〕エタン（表2の2番目の化合物）を得た。

【0074】参考例3（四官能アルケニルエーテルの調製）

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つ口フラスコ中で、窒素雰囲気下にジメチルスルフォキシド75mlに1, 1, 4, 4-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン10.0g（22.1ミリモル）を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末21.2g（530ミリモル）を添加し、液を75℃で3時間攪拌した。ついで、この液に2-クロロエチルビニルエーテル53.9ml（530ミリモル）を加え、80℃で5時間反応を行なった。反応混合物を参考例1と同様に精製処理し、1, 1, 4, 4-テトラキス〔4-（2-ビニロキシ）エトキシフェニル〕シクロヘキサンを得た。収率：48%、融点：137.5～139℃（淡黄色結晶）、赤外吸収スペクトル（Nujol）： $\nu_{C=O} = 1620\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C-H} = 830\text{ cm}^{-1}$ 。

【0075】参考例4（四官能アルケニルエーテルの調製）

参考例3において、2-クロロエチルビニルエーテルの代わりに2-クロロエチルプロペニルエーテル63.9ml（530ミリモル）を用い、その他の点は参考例3と同様にして、1, 1, 4, 4-テトラキス〔4-（2-プロペニロキシ）エトキシフェニル〕シクロヘキサンを得た。

【0076】参考例5（四官能アルケニルエーテルの調製）

参考例3において、1, 1, 4, 4-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンの代わりに1, 1, 3, 3-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン10.0g（22.1ミリモル）を用い、その他の点は参考例3と同様にして、1, 1, 3, 3-テトラキス〔4-（2-ビニロキシ）エトキシフェニル〕シクロヘキサンを得た。

【0077】実施例1

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥した*n*-ヘキサン1.5ml中に、イソブチルビニルエーテルを2.0ml（3.0モル/l）溶解し、そこへ0.5ml（1.2モル/l）の1, 4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、*n*-ヘキサンで希釈した1, 1, 1-トリス〔4-（2-ビニロキシ）エトキシフェニル〕エタン（表2の2番目の化合物）とトリフルオロ酢酸（CF₃COOH）との付加体0.5ml（1.7ミリモル/l）、及びエチルアルミニウムジクロリドのヘキサン溶液0.5ml（5.0ミリモル/l）をこの順で添加して重合を開始し、0℃で3時間重合を継続した。その後、少量のアンモニア水を含むメタノール（170ミリモル/l）の添加により重合を停止した。反応混合物を先ず塩酸水溶液（8vol%）で、次に水で洗浄し、触媒残渣を除去した後、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。

【0078】その結果、Mn=1.6×10⁵、Mw/Mn=1.04の三本枝星型ポリイソブチルビニルエー

テルが得られた。このMnの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値 1.8×10^5 とよく一致した。

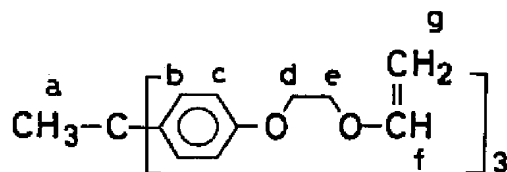
【0079】 ^1H NMRスペクトル (270MHz, C*)

*DC18) の測定値:

<三官能ビニルエーテル>

【0080】

【化18】

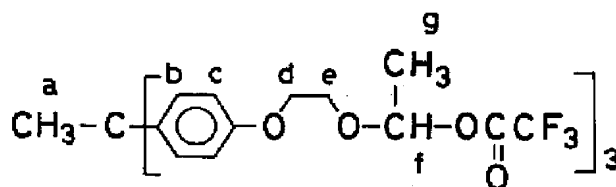


【0081】 δ (ppm) : ピーク a 2.05 (s, 3 H, CH₃) ※ b 6.80 (d, 6 H, 芳香族)
c 7.00 (d, 6 H, 芳香族)
d 4.00 (t, 6 H, -CH₂-)
e 4.15 (t, 6 H, -CH₂-)
g 4.00と4.25 (dd, 6 H, =CH₂)
f 6.50 (dd, 3 H, =CH) ※

<三官能性開始剤>

【0082】

【化19】

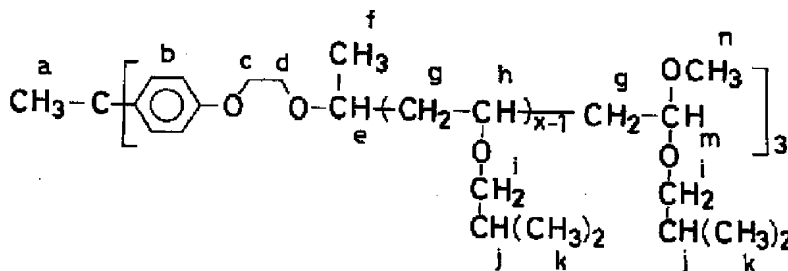


【0083】 δ (ppm) : ピーク g 1.50 (s, 9 H, CH₃) ★ b 6.70 (d, 6 H, 芳香族)
c 6.90 (d, 6 H, 芳香族)
a 2.05 (s, 3 H, CH₃)
d+e 4.00 (m, 12 H, -CH₂-)
f 6.15 (q, 3 H, CH) ★

<三本鎖ポリビニルエーテル>

【0084】

【化20】



【0085】 δ (ppm) : ピーク k 0.90 (18 x H, CH₃)
f 1.20 (9 H, CH₃)
g+j 1.40~2.00 (9 x H, -CH₂-)
a 2.10 (3 H, CH₃)
d,e,h,i,n 3.00~4.00
c 4.10 (6 H, -CH₂-)
m 4.65 (3 H, CH)
b 6.75~7.00 (12 H, 芳香族)

実施例2

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したn-ヘキサン2.5 ml中に、イソブチルビニルエーテルを1.0 ml (1.5 モル/l) 溶解し、そこへ0.5 ml (1.2 モル/l) の1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、n-ヘキサンで希釈した1,3,5-

40

ベンゼントリカルボン酸トリ(2-ビニロキシ)エチル (表1の1番目の化合物) とトリフルオロ酢酸との付加体0.5 ml (3.5 ミリモル/l)、及びエチルアルミニウムジクロリドのヘキサン溶液0.5 ml (1.0 ミリモル/l) をこの順で添加して重合を開始した。以降の操作は実施例1と同様にしてポリマーを回収した。

【0086】 その結果、Mn=3.8×10⁴、Mw/Mn=1.12の三本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。このMnの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値3.9×10⁴によく一致した。

【0087】 更に、この三本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが、均一な長さの枝ポリマーからなることを証明するため、三本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルの中心の有機基R²中の3つのエステル結合の加水分

50

解を行なった。この加水分解反応は、上記ポリマーを水酸化ナトリウム水溶液中に室温で2日間攪拌下に浸漬することにより行なった。得られた枝ポリマーは、 $M_n = 1.3 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.06$ であり、これにより、この三本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルは均一の長さの三本の枝ポリマーからなることが証明された。

【0088】実施例3

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン2.50ml中に、1.0ml (0.38モル/l) のメチルビニルエーテルのトルエン溶液を加え、0.5ml (1.2モル/l) の1,4-ジオキサンを添加し、実施例1で用いたと同じ付加体0.5ml (3.5ミリモル/l) と、エチルアルミニウムジクロリドのヘキサン溶液0.5ml (10ミリモル/l) とを加えて、 -15°C で重合を開始し、3時間重合を継続した。以降は実施例1と同様に操作してポリマーを得た。

【0089】その結果、 $M_n = 6.7 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n = 1.05$ の親水性三本枝星型ポリメチルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値 6.9×10^3 とよく一致した。

【0090】実施例4

実施例1において、重合温度を 60°C として、10分間重合を継続した。その外は実施例1と同様に操作してポリマーを得た。

【0091】その結果、 $M_n = 1.5 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.10$ の三本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値 1.8×10^5 とよく一致した。

【0092】実施例5

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したn-ヘキサン3.25ml中に、イソブチルビニルエーテルを0.25ml (0.35モル/l) 溶解し、そこへ1,4-ジオキサン0.5ml (1.2モル/l) を添加し、実施例1と同じ付加体0.5ml (3.5ミリモル/l) と、エチルアルミニウムジクロリドのヘキサン溶液0.5ml (10ミリモル/l) とを加えて 0°C で重合を開始した。反応開始3分後に2-ビニロキシエチルアセテート0.25ml (0.38モル/l) を加え、重合温度を 40°C とし、3時間重合を継続した。以降は実施例1と同様に操作してポリマーを得た。

【0093】その結果、 $M_n = 2.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.04$ の三本枝星型ブロックコポリマーが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値 2.6×10^4 とよく一致した。

【0094】更に、このポリマーをアルカリ加水分解することにより、外側のポリ2-アセトキシエチルビニル

エーテルをポリ2-ヒドロキシエチルビニルエーテルに変換し、内側に疎水基、外側に親水基を持つ両親媒性三本枝星型ポリマーを得た。

【0095】実施例6

実施例5において、イソブチルビニルエーテルの代わりに先ず2-ビニロキシエチルアセテート0.25ml (0.38モル/l) を加え、 40°C で2時間重合を行なった後、イソブチルビニルエーテル0.25ml (0.38モル/l) を加え、更に 40°C で1時間重合を継続した。

【0096】その結果、 $M_n = 2.3 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.11$ の三本枝星型ブロックポリマーが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値 2.6×10^4 によく一致した。

【0097】更に、このポリマーをアルカリ加水分解することにより、内側のポリ2-アセトキシエチルビニルエーテルをポリ2-ヒドロキシエチルビニルエーテルに変換し、内側に親水基、外側に疎水基を持つ両親媒性三本枝星型ポリマーを得た。

【0098】実施例7

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン3.5ml中にイソブチルビニルエーテルを0.5ml (0.76モル/l) 溶解し、溶液温度を -15°C に保持した。そこへトルエンで希釈した1,1,1-トリス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]エタン(表2の2番目の化合物)とヨウ化水素との付加体0.5ml (3.0ミリモル/l)、及びヨウ化亜鉛(ZnI_2)のエーテル溶液(0.2ミリモル/l)をこの順に添加して重合を開始し、 -15°C で1時間重合を継続した。その後、少量のアンモニアを含むメタノール(300ミリモル/l)の添加により重合を停止した。反応混合物を先ずチオ硫酸ナトリウム水溶液(8vol %)で、次に水で洗浄し、触媒残渣を除去した後、溶媒等を蒸発させて生成物を回収した。

【0099】その結果、 $M_n = 2.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.04$ の三本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値 2.6×10^4 によく一致した。

【0100】実施例8

実施例7において、付加体として、トルエンで希釈した1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリ(2-ビニロキシ)エチル(表1の1番目の化合物)とヨウ化水素の付加体(3.0ミリモル/l)を用いた他は実施例7と同様にした結果、 $M_n = 3.3 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.04$ の三本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。

【0101】実施例9

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン3.0ml中に、2-ビニロキシエチルアセテートを0.25ml

(0.38モル/l) 溶解し、溶液の温度を-15℃に保持した。そこへ、実施例5で用いた付加体0.5ml (3.0ミルモル/l) と、ヨウ素 (I₂) のトルエン溶液 (9.0ミルモル/l) とをこの順に添加して重合を開始し、-15℃で1時間重合を継続した。以降は実施例5と同様に操作してポリマーを得た。

【0102】その結果、Mn=1.9×10⁴、Mw/Mn=1.08の三本枝星型ポリ2-アセトキシエチルビニルエーテルが得られた。このMnの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値 (1.7×10⁴) によく一致した。

実施例10

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン3.75ml中に、p-メトキシスチレンを0.25ml (0.38モル/l) 溶解し、溶液の温度を-78℃に保持した。そこへ、トルエンで希釈した1,1,1-トリス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]エタン (表2の2番目の化合物) とヨウ化水素との付加体0.5ml (3.3ミルモル/l)、及びヨウ化亜鉛のエーテル溶*

*液0.5ml (3.3ミルモル/l) をこの順で添加し、溶液を-78℃で20時間放置した後、-15℃まで昇温して重合を開始し、-15℃で2時間重合を継続した。その後、少量のアンモニア水を含むメタノール (330ミルモル/l) の添加により重合を停止し、重合体を含む混合物を得た。この混合物を、先ず塩酸水溶液 (8vol %) で、次いで水で洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを得た。

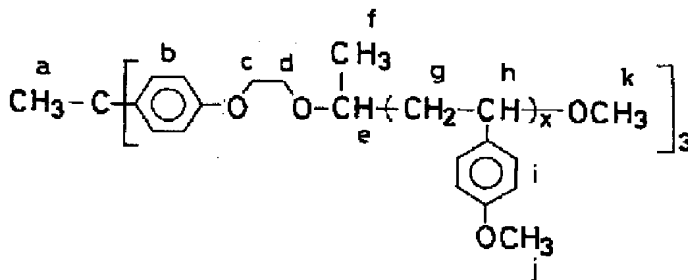
【0103】GPC及び¹H-NMRで分析した結果、得られた重合体は、Mn=1.4×10⁴、Mw/Mn=1.05の三本鎖星型ポリ (p-メトキシスチレン) であった。このMnの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値1.5×10⁴ とよく一致した。

【0104】¹HNMRスペクトル (270MHz, CDCl₃) の測定値:

<三本鎖ポリ (P-メトキシスチレン)>

【0105】

【化21】



【0106】δ (ppm) : ピーク f 0.90 (9H, CH₃)

g+h 1.20~2.20 (9xH, -CH₂-CH-)

a 2.10 (3H, CH₃)

k 3.00 (9H, OCH₃)

c 3.10~3.40 (6H, -CH₂-)

d 3.00~4.00 (6H, -CH₂-)

j 3.70 (9xH, OCH₃)

e 3.00~4.00 (3H, -CH-)

b+i 6.25~7.05 (12(x+1)H, 芳香族)

実施例11

実施例10において、三官能アルケニルエーテルとして 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリ (2-ビニロキシ) エチル (表1の1番目の化合物) を用いた以外は実施例10と同様にしてポリマーを得た。

【0107】GPC及び¹H-NMRで分析した結果、得られた重合体は、Mn=1.6×10⁴、Mw/Mn=1.06の三本鎖星型ポリ (p-メトキシスチレン) であった。このMnの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値1.5×10⁴ とよく一致した。

【0108】更に、上記三本鎖星型ポリ (p-メトキシ

スチレン) を室温で2日間、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、三本鎖の中心の3つのエステル結合を加水分解して枝ポリマーを得た。GPCで分析した結果、得られた枝ポリマーは、Mn=5.0×10³、Mw/Mn=1.07であった。

【0109】実施例12

実施例10において、ヨウ化水素の代わりに塩化水素を用い、ヨウ化亜鉛の代わりに塩化亜鉛を用い、重合温度を0℃とし反応時間を20分間とした以外は実施例10と同様にしてポリマーを得た。

【0110】GPC及び¹H-NMRで分析した結果、得られた重合体は、Mn=1.4×10⁴、Mw/Mn=1.06の三本鎖星型ポリ (p-メトキシスチレン) であった。このMnの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値1.5×10⁴ とよく一致した。

【0111】実施例13

実施例10において、p-メトキシスチレン (0.38モル/l) の代わりにp-t-ブトキシスチレン (0.26モル/l) を用い、重合温度を25℃とした以外は実施例10と同様にしてポリマーを得た。

【0112】GPC及び¹H-NMRで分析した結果、

得られた重合体は、 $M_n = 1.3 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.07$ の三本鎖星型ポリ(p-t-ブトキシスチレン)であった。この M_n の値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとして計算値 1.4×10^4 とよく一致した。

【0113】実施例14

実施例10と同様にしてp-メトキシスチレンを重合した後、反応液にp-t-ブトキシスチレン25ml(0.26mol/l)を加え、温度を25℃に昇温して2時間重合を継続した。その後、少量のアンモニア水を含むメタノール(330ミリmol/l)の添加により重合を停止し、重合体を含む混合物を得た。この混合物を、先ず塩酸水溶液(8vol%)で、次いで水で洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを得た。

【0114】GPC及び 1H -NMRで分析した結果、得られた重合体は、ポリ(p-メトキシスチレン)とポリ(p-t-ブトキシスチレン)とからなる $M_n = 3.0 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.05$ の三本鎖星型ブロックコポリマーであった。

【0115】この M_n の値は、付加体1分子から三本が生成するとして計算値 2.9×10^4 とよく一致した。

【0116】更に、上記コポリマーを臭化水素で処理することにより、外側のポリ(p-t-ブトキシスチレン)をポリ(p-ビニルフェノール)に変換し、内側に疎水基、外側に親水基を持つ両親媒性三本鎖星型コポリマーを得た。

【0117】実施例15

実施例10において、p-メトキシスチレン(0.38mol/l)の代わりにp-t-ブトキシスチレン(0.26mol/l)を用い、温度を25℃とした以外は実施例10と同様にしてp-t-ブトキシスチレンを重合した後、p-メトキシスチレン25ml(0.38mol/l)を加え、25℃に20分間重合を継続した。その後、少量のアンモニア水を含むメタノール(330ミリmol/l)の添加により重合を停止し、重合体を含む混合物を得た。この混合物を、先ず塩酸水溶液(8vol%)で、次いで水で洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを得た。

*【0118】GPC及び 1H -NMRで分析した結果、得られた重合体は、ポリ(p-t-ブトキシスチレン)とポリ(p-メトキシスチレン)とからなる $M_n = 2.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.06$ の三本鎖星型ブロックコポリマーであった。

【0119】この M_n の値は、付加体1分子から三本が生成するとして計算値 2.9×10^4 とよく一致した。

【0120】更に、上記コポリマーを臭化水素で処理することにより、内側のポリ(p-t-ブトキシスチレン)をポリ(p-ビニルフェノール)に変換し、内側に親水基、外側に疎水基を持つ両親媒性三本鎖星型コポリマーを得た。

【0121】実施例16

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したn-ヘキサン1.5ml中に、イソブチルビニルエーテルを2.0ml(3.0mol/l)溶解し、そこへ0.5ml(1.2mol/l)の1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、n-ヘキサンで希釈した1,1,4,4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサンとトリフルオロ酢酸(CF_3COOH)との付加体0.5ml(1.7ミリmol/l)、及びエチルアルミニウムジクロリドのヘキサン溶液0.5ml(5.0ミリmol/l)をこの順で添加して重合を開始し、0℃で3時間重合を継続した。その後、少量のアンモニア水を含むメタノール(330ミリmol/l)の添加により重合を停止した。反応混合物を先ず塩酸水溶液(8vol%)で、次に水で洗浄し、触媒残渣を除去した後、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。

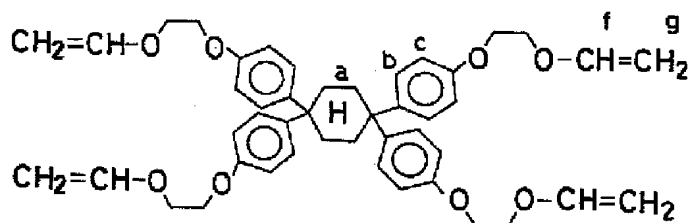
【0122】その結果、 $M_n = 1.6 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.06$ の四本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 1.8×10^5 とよく一致した。

【0123】 1H NMRスペクトル(270MHz, $CDCl_3$)の測定値：

<四官能ビニルエーテル>

【0124】

【化22】



【0125】 δ (ppm)：ピーク a 2.25 (m, 8H, シクロヘキサン環)

d 4.00 (t, 8H, $-CH_2-$)

e 4.15 (t, 8H, $-CH_2-$)

g 4.00と4.25 (dd, 8H, $=CH_2$)

f 6.50 (dd, 4H, $=CH$)

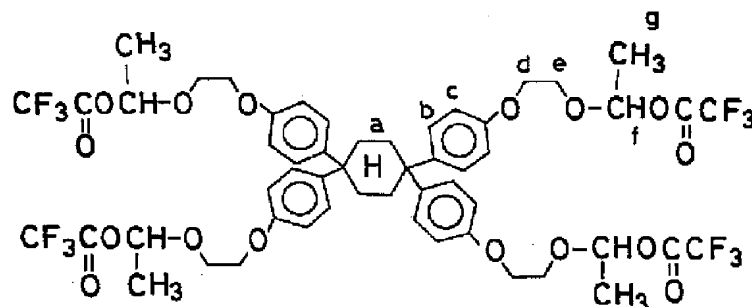
b 6.80 (d, 8H, 芳香族)

c 7.00 (d, 8H, 芳香族)

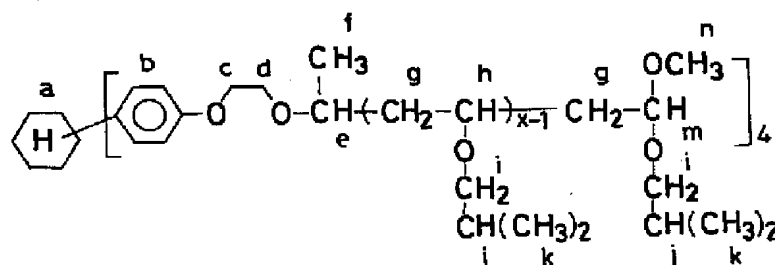
<四官能性開始剤>

50 【0126】

【化23】



【0127】 δ (ppm) : ピーク g 1.50 (s, 12 H, CH₃)
 a 2.25 (m, 8 H, シクロヘキサン環)
 d+e 4.00 (m, 16 H, -CH₂-)
 f 6.15 (q, 4 H, CH)
 * b 6.70 (d, 8 H, 芳香族)
 c 6.90 (d, 8 H, 芳香族)
 <四本鎖ポリビニルエーテル>
 【0128】
 【化24】



【0129】 δ (ppm) : ピーク k 0.90 (24 x H, CH₃)
 f 1.20 (12 H, CH₃)
 g+j 1.40~2.00 (12 x H, -CH₂-)
 a 2.10~2.40 (8 H, シクロヘキサン環)
 d,e,h,i,n 3.00~4.00
 c 4.10 (8 H, -CH₂-)
 m 4.65 (4 H, CH)
 b 6.75~7.00 (16 H, 芳香族)

実施例17

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したn-ヘキサン2.5 ml中に、イソブチルビニルエーテルを1.0 ml (1.5 モル/l) 溶解し、そこへ0.5 ml (1.2 モル/l) の1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、n-ヘキサンで希釈した1,1,4,4-テトラキス[4-(2-プロペニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサンとトリフルオロ酢酸との付加体0.5 ml (3.5 ミリモル/l)、及びエチルアルミニウムジクロリドのヘキサン溶液0.5 ml (10 ミリモル/l) をこの順で添加して重合を開始した。以降の操作は実施例16と同様にしてポリマーを回収した。

【0130】その結果、 $M_n = 3.7 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.08$ の四本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 3.9×10^4 によく一致した。

【0131】実施例18

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン2.50 ml中に、1.0 ml (0.38 モル/l) のメチルビニルエーテルのトルエン溶液を加え、0.5 ml (1.2 モル/l) の1,4-ジオキサンを添加し、実施例16で用いたと同じ付加体0.5 ml (3.5 ミリモル/l) と、エチルアルミニウムジクロリドのヘキサン溶液0.5 ml (10 ミリモル/l) とを加えて、-15℃で重合を開始し、3時間重合を継続した。以降は実施例16と同様に操作してポリマーを得た。

【0132】その結果、 $M_n = 6.6 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n = 1.06$ の親水性四本枝星型ポリメチルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 6.9×10^3 とよく一致した。

【0133】実施例19

実施例16において、重合温度を60℃として、10分間重合を継続した。その外は実施例16と同様に操作してポリマーを得た。

【0134】その結果、 $M_n = 1.6 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.10$ の四本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 1.8×10^5 とよく一致した。

【0135】実施例20

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したn-ヘキサン3.2

5ml中に、イソブチルビニルエーテルを0.25ml (0.35モル/l) 溶解し、そこへ1, 4-ジオキサン0.5ml (1.2モル/l) を添加し、実施例16と同じ付加体0.5ml (3.5ミルモル/l) と、エチルアルミニウムジクロイドのヘキサン溶液0.5ml (10ミルモル/l) とを加えて0℃で重合を開始した。反応開始3分後に2-ビニロキシエチルアセテート0.25ml (0.38モル/l) を加え、重合温度を40℃とし、3時間重合を継続した。以降は実施例16と同様に操作してポリマーを得た。

【0136】その結果、 $M_n = 2.6 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.06$ の四本枝星型ブロックコポリマーが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 2.6×10^4 とよく一致した。

【0137】更に、このポリマーをアルカリ加水分解することにより、外側のポリ2-アセトキシエチルビニルエーテルをポリ2-ヒドロキシエチルビニルエーテルに変換し、内側に疎水基、外側に親水基を持つ両親媒性四本枝星型ポリマーを得た。

【0138】実施例21

実施例20において、イソブチルビニルエーテルの代わりにまず2-ビニロキシエチルアセテート0.25ml (0.38モル/l) を加え、40℃で2時間重合を行った後、イソブチルビニルエーテル0.25ml (0.38モル/l) を加え、更に40℃で1時間重合を継続した。

【0139】その結果、 $M_n = 2.4 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.10$ の四本枝星型ブロックポリマーが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 2.6×10^4 とよく一致した。

【0140】更に、このポリマーをアルカリ加水分解することにより、内側のポリ2-アセトキシエチルビニルエーテルをポリ2-ヒドロキシエチルビニルエーテルに変換し、内側に親水基、外側に疎水基を持つ両親媒性四本枝星型ポリマーを得た。

【0141】実施例22

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン3.5ml中にイソブチルビニルエーテルを0.5ml (0.76モル/l) 溶解し、溶液温度を-15℃に保持した。そこへトルエンで希釈した1, 1, 4, 4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサンとヨウ化水素との付加体0.5ml (3.0ミルモル/l)、及びヨウ化亜鉛(ZnI_2)のエーテル溶液(0.2ミルモル/l)をこの順に添加して重合を開始し、-15℃で1時間重合を継続した。その後、少量のアンモニアを含むメタノール(300ミルモル/l)の添加により重合を停止した。反応混合物をまずチオ硫酸ナトリウム水溶液(8vol%)で、次に水で洗浄し、触媒残渣を除去した後、溶媒等を蒸発させて生成物を回収

した。

【0142】その結果、 $M_n = 2.4 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.06$ の四本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 2.6×10^4 とよく一致した。

【0143】実施例23

実施例22において、付加体として、トルエンで希釈した1, 1, 4, 4-テトラキス[4-(2-プロペニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサンとヨウ化水素の付加体(3.0ミルモル/l)を用いた他は実施例22と同様にした結果、 $M_n = 2.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.07$ の四本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。

【0144】実施例24

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン3.0ml中に、2-ビニロキシエチルアセテートを0.25ml (0.38モル/l) 溶解し、溶液の温度を-15℃に保持した。そこへ、実施例22で用いた付加体0.5ml (3.0ミルモル/l) と、ヨウ素(I_2)のトルエン溶液(9.0ミルモル/l)とをこの順に添加して重合を開始し、-15℃で1時間重合を継続した。以降は実施例22と同様に操作してポリマーを得た。

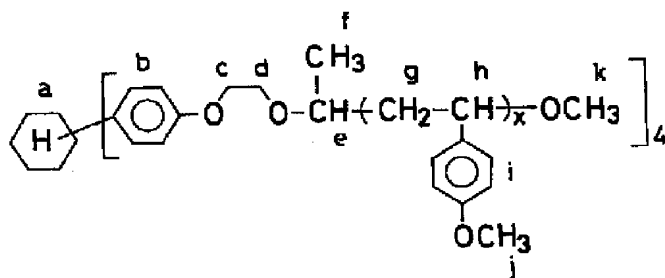
【0145】その結果、 $M_n = 1.6 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.06$ の四本枝星型ポリ2-アセトキシエチルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値(1.7×10^4)とよく一致した。

実施例25

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン3.75ml中に、p-メトキシスチレンを0.25ml (0.38モル/l) 溶解し、溶液の温度を-78℃に保持した。そこへ、トルエンで希釈した1, 1, 4, 4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサンとヨウ化水素との付加体0.5ml (3.3ミルモル/l)、及びヨウ化亜鉛のエーテル溶液(3.3ミルモル/l)をこの順で添加し、溶液を-78℃で20時間放置した後、-15℃まで昇温して重合を開始し、-15℃で2時間重合を継続した。その後、少量のアンモニア水を含むメタノール(330ミルモル/l)の添加により重合を停止し、重合体を含む混合物を得た。この混合物を、まずチオ硫酸ナトリウム水溶液(8vol%)で、次いで水で洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを得た。

【0146】GPC及び 1H -NMRで分析した結果、得られた重合体は、 $M_n = 1.5 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.05$ の四本鎖星型ポリ(p-メトキシスチレン)であった。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 1.5×10^4 とよく一致した。

【0147】 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(270MHz, CDCl_3)の測定値:
 <四本鎖ポリ(p-メトキシスチレン)> * 【0148】
 【化25】



【0149】 δ (ppm) : ピーク f 0.90 (12 H, CH_3)
 g + h 1.20~2.20 (12 x H, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$)
 a 2.10~2.40 (8 H, シクロヘキサン環)
 k 3.00 (12 H, OCH_3)
 c 3.10~3.40 (8 H, $-\text{CH}_2-$)
 d 3.00~4.00 (8 H, $-\text{CH}_2-$)
 j 3.70 (12 x H, OCH_3)
 e 3.00~4.00 (4 H, $-\text{CH}-$)
 b + i 6.25~7.05 (16 (x+1) H, 芳香族)

実施例 26

実施例 25において、三官能アルケニルエーテルとして 1, 1, 3, 3-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサンとヨウ化水素との付加体 0.5 ml (3.3 ミリモル/l) を用いた以外は実施例 25 と同様にしてポリマーを得た。

【0150】GPC 及び $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果、得られた重合体は、 $M_n = 1.4 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.09$ の四本鎖星型ポリ(p-メトキシスチレン)であった。この M_n の値は、付加体 1 分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 1.5×10^4 とよく一致した。

【0151】実施例 27

実施例 25において、ヨウ化水素の代わりに塩化水素を用い、ヨウ化亜鉛の代わりに塩化亜鉛を用い、重合温度を 0°C とし反応時間を 20 分間とした以外は実施例 25 と同様にしてポリマーを得た。

【0152】GPC 及び $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果、得られた重合体は、 $M_n = 1.4 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.05$ の四本鎖星型ポリ(p-メトキシスチレン)であった。この M_n の値は、付加体 1 分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 1.5×10^4 とよく一致した。

【0153】実施例 28

実施例 25において、p-メトキシスチレン (0.38 モル/l) の代わりに p-t-ブトキシスチレン (0.26 モル/l) を用い、重合温度を 25°C とした以外は実施例 25 と同様にしてポリマーを得た。

【0154】GPC 及び $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果、得られた重合体は、 $M_n = 1.4 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.06$ の四本鎖星型ポリ(p-t-ブトキシスチレン)であった。この M_n の値は、付加体 1 分子から四本の枝分子が生成するとして計算値 1.4×10^4 とよく一致した。

【0155】実施例 29

20 実施例 25 と同様にして p-メトキシスチレンを重合した後、反応液に p-t-ブトキシスチレン 25 ml (0.26 モル/l) を加え、温度を 25°C に昇温して 2 時間重合を継続した。その後、少量のアンモニア水を含むメタノール (330 ミリモル/l) の添加により重合を停止し、重合体を含む混合物を得た。この混合物を、先ず塩酸水溶液 (8 vol %) で、次いで水で洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマーを得た。

【0156】GPC 及び $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果、得られた重合体は、ポリ(p-メトキシスチレン)とポリ(p-t-ブトキシスチレン)とからなる $M_n = 2.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.05$ の四本鎖星型ブロックコポリマーであった。

【0157】この M_n の値は、付加体 1 分子から四本が生成するとして計算値 2.9×10^4 とよく一致した。

【0158】更に、上記コポリマーを臭化水素で処理することにより、外側のポリ(p-t-ブトキシスチレン)をポリ(p-ビニルフェノール)に変換し、内側に疎水基、外側に親水基を持つ両親媒性四本鎖星型コポリマーを得た。

【0159】実施例 30

40 実施例 25 において、p-メトキシスチレン (0.38 モル/l) の代わりに p-t-ブトキシスチレン (0.26 モル/l) を用い、温度を 25°C とした以外は実施例 25 と同様にして p-t-ブトキシスチレンを重合した後、p-メトキシスチレン 25 ml (0.38 モル/l) を加え、 25°C に 20 分間重合を継続した。その後、少量のアンモニア水を含むメタノール (330 ミリモル/l) の添加により重合を停止し、重合体を含む混合物を得た。この混合物を、先ず塩酸水溶液 (8 vol %) で、次いで水で洗浄し、溶媒等を蒸発させてポリマ

一を得た。

【0160】GPC及び ^1H -NMRで分析した結果、得られた重合体は、ポリ（p-t-ブトキシスチレン）とポリ（p-メトキシスチレン）とからなる $M_n=3.0 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.08$ の四本鎖星型ブロックコポリマーであった。

【0161】この M_n の値は、付加体1分子から四本が

生成するとした計算値 2.9×10^4 とよく一致した。

【0162】更に、上記コポリマーを臭化水素で処理することにより、内側のポリ（p-t-ブトキシスチレン）をポリ（p-ビニルフェノール）に変換し、内側に親水基、外側に疎水基を持つ両親媒性四本鎖星型コポリマーを得た。

フロントページの続き

(72)発明者 松原 初

大阪府吹田市岸辺北5丁目3番12号